

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/083555 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 25/45, (74) Anwalt: MERKLE, Gebhard; Ter Meer, Steinmeister & Partner GbR, Mauerkircherstrasse 45, 81679 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB02/01323

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. April 2002 (10.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 17 904.9 10. April 2001 (10.04.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-WÜRTTEMBERG, GEMEINNÜTZIGE STIFTUNG (DE/DE); Helmholtzstrasse 8, 89081 Ulm (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEMMER, Reinhard, P. (DE/DE); Fliederweg 2A, 89257 Illertissen (DE). ARNOLD, Giesela (DE/DE); Söflingerstrasse 145, 89077 Ulm (DE). VOGLER, Christian (DE/DE); Weilertalweg 2, 89198 Westerstetten-Vorderdenkental (DE). WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret (DE/DE); Robert-Koch-Strasse 17, 89257 Illertissen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationales Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BINARY, TERNARY AND QUATERNARY LITHIUM PHOSPHATES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: BINÄRE, TERNÄRE UND QUATERNÄRE LITHIUMPHOSPHATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to binary, ternary and quaternary lithium phosphates of general formula $Li(Fe_xM^1_yM^2_z)PO_4$, wherein M^1 represents at least one element of the group comprising Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr and La; M^2 represents at least one element of the group comprising Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr and La; x = between 0.5 and 1, y = between 0 and 0.5, and z = between 0 and 0.5, provided that $x + y + z = 1$, or $x = 0$, $y = 1$, and $z = 0$. Said lithium phosphates can be obtained according to a method whereby precursor compounds of elements Li, Fe, M^1 and/or M^2 are precipitated from aqueous solutions and the precipitation product is dried in an inert gas atmosphere or a reducing atmosphere at a temperature which is between room temperature and approximately 200 °C, and tempered at a temperature of between 300 °C and 1000 °C. The inventive lithium phosphates have a very high capacity when used as cathode material in lithium accumulators.

WO 02/083555 A2

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden binäre, ternäre und quaternäre Lithiumphosphate der allgemeinen Formel $Li(Fe_xM^1_yM^2_z)PO_4$ in der M^1 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe, M^2 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe, $x=0,5$ bis 1, $y=0$ bis 0,5, $z=0$ bis 0,5, mit der Massgabe bedeuten, dass $x + y + z = 1$ ist, oder $x = 0$, $y = 1$, $z = 0$ bedeuten, erhältlich durch ein Verfahren, bei dem Vorläuferverbindungen der Elemente Li, Fe, M^1 und /oder M^2 aus wässrigen Lösungen ausgefällt werden und dann das Fallungsprodukt unter einer Inertgasatmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200 °C getrocknet und bei einer Temperatur im Bereich von 300 °C bis 1000 °C getempert wird. Die erfindungsgemäßen Lithiumphosphate zeigen eine sehr hohe Kapazität beim Einsatz als Kathodenmaterial in Lithiumakkumulatoren.

1 **Binäre, ternäre und quaternäre Lithiumphosphate, Verfahren zu ihrer
Herstellung und ihre Verwendung**

5 **Gebiet der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft binäre, ternäre und quaternäre Lithiumphosphate, insbesondere Lithiumeisenphosphate, ein Verfahren zur ihrer Herstellung durch Ausfällung aus wäßrigen Lösungen und ihre Verwendung als Kathodenmaterial in Lithiumakkumulatoren, insbesondere sekundären Lithiumbatterien.

15 **Stand der Technik**

Lithiumeisenphosphat de-insertiert Lithiumionen reversibel bei einem elektrochemischen Potential von etwa 3,5 V gegen Li/Li⁺. Die theoretische spezifische Kapazität beträgt 170 mAh/g. Allerdings ist die Kapazität der bekannten Lithiumeisenphosphate bei Raumtemperatur gering und beträgt üblicherweise nur 70 bis 100 mAh/g. Die reversible elektrochemische Exsorption von Lithiumionen ist außer für Lithiumeisenphosphat bislang nur für Lithiumeisen-manganphosphat-Mischkristalle und Lithiumkobaltphosphat beobachtet worden. Lithiumeisen-manganphosphat-Mischkristalle zeigen dabei zwei Potentialplateaus bei 3,5 V und bei 4 V gegen Li/Li⁺ und eine reversible spezifische Kapazität von maximal 70 mAh/g. Lithiumkobaltphosphat zeigt ein flaches Potentialplateau bei 4,8 V gegen Li/Li⁺ mit einer reversiblen Kapazität von maximal 110 mAh/g.

Alle bislang beschriebenen Herstellungsverfahren für Lithiumeisenphosphat und andere Phospho-Olivine sind als Festkörper-Verfahren anzusehen. Beispielhaft kann hierzu verwiesen werden auf WO 97/40541, US 5,910,382 oder WO 00/60680. Bei diesen Festkörperverfahren werden in der Regel pulverisierte Ausgangsmaterialien meist durch Naß- oder Trockenmahlen vermengt, bevor sie zu ihrer chemischen Umsetzung einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Das dabei in Form eines Sinterkuchens oder -granulates anfallende Reaktionsprodukt muss anschließend meist gebrochen, gemahlen und

1 klassiert werden, um ein technisch weiterverarbeitbares Produkt zu erhalten. Nachteile von Festkörperverfahren sind die für eine vollständige Umsetzung oft notwendigen hohen Sintertemperaturen und langen Ofenzeiten, die zu hohem Energieaufwand und niedrigen Durchsätzen führen. Weiterhin erhöhen 5 Mahlprozesse das Risiko des Einbringens von Verunreinigungen, die insbesondere für elektrochemische Anwendungen kritisch sein können. Zudem erfordern die in Mahlprozessen erhaltenen, breiten Teilchengrößenverteilungen meist ein Klassieren des Produkts, was ebenfalls zu Materialverlusten führt.

10

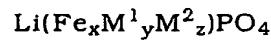
Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Lithiumphosphate vorzusehen, welche bei ihrer elektrochemischen Anwendung eine hohe spezifische 15 Kapazität, selbst bei Raumtemperatur, aufweisen. Ferner soll ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zu ihrer Herstellung vorgesehen werden.

Zusammenfassung der Erfindung

20 Die obige Aufgabe wird gelöst durch binäre, ternäre und quaternäre Lithiumphosphate gemäß Anspruch 1 sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung gemäß Anspruch 4. Bevorzugte bzw. besonders zweckmäßige Ausgestaltungen des Anmeldungsgegenstandes sind in den Unteransprüchen angegeben.

25 Gegenstand der Erfindung sind daher binäre, ternäre und quaternäre Lithiumphosphate der allgemeinen Formel



30 in der M^1 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe,

35 M^2 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe.

$x=0,5$ bis 1,

$y=0$ bis 0,5,

$z = 0$ bis 0,5, mit der Maßgabe bedeuten, daß $x + y + z = 1$ ist, oder

$x = 0, y = 1, z = 0$ bedeuten,

erhältlich durch ein Verfahren, bei dem Vorläuferverbindungen der Elemente

1 Li, Fe, M¹ und/oder M² aus wäßrigen Lösungen ausgefällt werden und dann
das Fällungsprodukt unter einer Inertgasatmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200°C getrocknet und bei einer Temperatur im Bereich von 300°C bis
5 1000°C getempert wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Lithiumphosphate, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Vorläuferverbindungen der Elemente Li, Fe, M¹ und/oder M² aus wässrigen
10 Lösungen ausfällt und dann das Fällungsprodukt unter einer Inertgasatmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200°C trocknet und bei einer Temperatur im Bereich von 300°C bis 1000°C tempert.

15 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäß Lithiumphosphate als Kathodenmaterial in Lithiumakkumulatoren, vorzugsweise sekundären (wiederaufladbaren) Lithiumbatterien.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

20 Gemäß der Erfindung hat sich überraschenderweise gezeigt, daß es durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt, neuartige Lithiumphosphate mit besonderer Oberflächenstruktur, geringer Teilchengröße sowie enger Teilchengrößenverteilung zu erhalten. Die erfindungsgemäßen Lithiumphosphate ergeben eine bei Raumtemperatur gemessene Kapazität beim Einsatz in Lithiumakkumulatoren von bis zu etwa 155 mAh/g, was über 90% des theoretischen Wertes von 170 mAh/g entspricht, wohingegen vergleichbare Lithiumphosphate, die durch herkömmliche Festkörperverfahren hergestellt werden, Kapazitäten von lediglich bis zu etwa 100 mAh/g aufweisen.

30 Bei einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Phosphatmatrix der erfindungsgemäßen Lithiumphosphate homogen verteilte Kohlenstoffpartikel, was zu einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit, einer besseren Verarbeitbarkeit, beispielsweise durch Walzen, Extrusion mit geeigneten Begleitstoffen sowie zu einer Verringerung der Agglomeration der Teilchen führt.

1 Weiterhin besitzen die erfindungsgemäßen Lithiumphosphate vorzugsweise
eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als etwa 6 μm , vorzugsweise
weniger als etwa 3 μm . Die nach dem PET-Verfahren gemessenen Oberflächen liegen
5 üblicherweise bei etwa $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Ferner sind die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Lithiumphosphate weitestgehend phasenrein, indem sie beispielsweise weniger als 2% Eisenphosphat enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Lithiumphosphate erfolgt mittels einer an sich bekannten Naß-Fällungsreaktion in wässrigem Medium. Als Ausgangsmaterialien eignen sich lösliche Lithiumsalze, Eisensalze und lösliche Salze der Elemente M¹ und M² sowie lösliche Phosphate des Lithiums oder Ammoniums.

15 Durch Einstellung und Einhaltung eines geeigneten pH-Wertes der wässrigen Lösung während der Fällungsreaktion, durch geeignete Temperaturwahl, durch Viskositätsbeeinflussende Zusätze und durch Beeinflussung der Mischbedingungen können die Teilchenform und die Partikelgröße der Phosphate maßgeblich im Sinne gewünschter Materialeigenschaften beeinflußt werden. Durch Variation der Stöchiometrie der verwendeten Salze kann das
20 Verhältnis der Elemente in den Phosphaten nahezu beliebig eingestellt werden. Durch zusätzlichen Einsatz von Lithiumhydroxid kann der pH-Wert des Reaktionsmediums in die gewünschte Richtung beeinflußt werden.

25 Erfindungsgemäß kann das Eisen in den Lithiumeisenphosphaten auch ersetzt werden durch mindestens eines der Elemente Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La.

Die bei der erfindungsgemäßen Fällungsreaktion erhaltenen Vorläufermaterialien werden zunächst auf einen Feuchtigkeitsgehalt von vorzugsweise < 5 % getrocknet und dann bei einer Temperatur von 300°C bis 30 1000°C getempert, wobei das Temperiern bei deutlich mildereren Bedingungen und vor allem während kürzerer Zeitdauer als bei vergleichbaren Festkörperreaktionen abläuft. Während des Trocknens und des Temperierns bei hohen Temperaturen wird eine Inertgasatmosphäre, beispielsweise Stickstoff oder Argon, angewandt, wobei es vorteilhaft ist, der Inertgasatmosphäre 35 geringe Mengen von beispielsweise Wasserstoff als reduzierendem Gas zuzusetzen, um so eine reduzierende Atmosphäre vorzusehen.

1 Bei einer Variation des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es nicht notwendig,
das Fällungsprodukt zu isolieren und vor dem Temperi zu trocknen. Es ist
ebenso möglich, aus der das Fällungsprodukt enthaltenden Suspension den
Wasseranteil zu verdampfen und dann den Rückstand einer kontinuierlichen
5 Trocknungs- und Temperbehandlung unter Inertgasatmosphäre oder einer re-
duzierenden Atmosphäre zu unterziehen. Diese Behandlung besteht beispiels-
weise aus einer kontinuierlichen Aufheizphase von Raumtemperatur auf 600
bis 1000°C, vorzugsweise 600 bis 750°C, einer Haltephase bei dieser erhöhten
Temperatur sowie einer Abkühlphase auf Raumtemperatur.

10

Vorzugsweise wird die Fällung und/oder das Trocknen und Temperi in Ge-
genwart von Additiven, vorzugsweise organischen Verbindungen durchgeführt,
die sich unter Trocknungs- oder Temperbedingungen zu Stoffen umwandeln,
welche die Verarbeitungs- und elektrischen Materialeigenschaften der Lithi-
15 umphosphate verbessern. Insbesondere werden hierbei solche Additive einge-
setzt, welche nach dem Trocknen und Temperi zu homogen verteilten Kohlen-
stoffpartikeln in der Phosphatmatrix führen. Beispiele geeigneter Additive
sind Polyalkylenglykole, wie Polyethylenglykole, Stärke oder Stärkederivate,
Zucker oder Zuckerderivate, wie beispielsweise Lactose, Mono- oder Polycar-
20 bonsäuren oder deren Derivate, insbesondere Polyhydroxycarbonsäuren, wie
Citronensäure. Bevorzugte Additive zeichnen sich dadurch aus, daß sie unter
den angewandten Temperbedingungen zusätzlich zu ihrer Eigenschaft als Ma-
terialverbesserer auch als intrinsische Reduktionsmittel wirken (siehe nach-
folgendes Beispiel 4).

25

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Figur 1 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm des in Beispiel 1 hergestellten
Lithiumeisenphosphats.

30

Figuren 2 bis 5 zeigen die Ergebnisse der Teilchengrößenanalysen der in den
Beispielen 1 bis 4 erhaltenen Lithiumeisenphosphate.

35

Figur 6 zeigt das Zyklenverhalten beim Laden und Entladen des in Beispiel 4
erhaltenen Lithiumeisenphosphats, wenn dieses als Kathodenmaterial in ei-
nem Lithiumakkumulator eingesetzt wird.

1 **Figur 7** zeigt die Lade-Entladekurve zum ersten Zyklus des Messung für Fi-
gur 6.

Beispiele

5

Beispiel 1

Herstellung von LiFePO₄

10 Aus 0,52 mol (54,26 g) Lithiumdihydrogenphosphat, und 0,4 mol (111,21 g) Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat, jeweils gelöst in 400 ml anaerobisiertem demineralisiertem Wasser, wird unter Rühren unter Inertgas eine homogen disperse Mischung hergestellt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine zuvor anaerobisierte, wässrige Lösung von 0,85 mol (35,70 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat, gelöst in 200 ml demineralisiertem Wasser, über einen Zeitraum von 15 Minuten zugetropft. Unter strengem Sauerstoffausschluß erhält man eine weiße, leicht sedimentierende Suspension.

20 Die Suspension wird unter Stickstoffatmosphäre filtriert und mit insgesamt 500 ml anaerobisiertem demineralisiertem Wasser sulfatfrei gewaschen.

Der Precursor, erhalten als weißer Filterkuchen, besteht aus Lithium-o-phosphat und Vivianit ($Fe_3(PO_4)_2$ -Hydrat) und wird zunächst unter Stickstoff bei 150 °C getrocknet.

30 Die homogene Phosphatmischung wird zur Umwandlung in die Triphylinphase im Stickstoffstrom ausgehend von Raumtemperatur und beginnend mit einer Aufheizrate von 2 K/min zunächst auf 650 °C für 12 h und anschließend mit gleicher Heizrate auf eine Endtemperatur von 675 °C erhitzt. Diese wird für weitere 12 h beibehalten.

35 Figur 1 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm des hierbei erhaltenen Lithiumeisenphosphats. Zum Vergleich sind ebenfalls die Diagramme von reinem Triphylit ($LiFePO_4$) sowie von reinem Lithiumphosphat (Li_3PO_4) unterlegt. Es zeigt sich, daß das erfundungsgemäße Lithiumeisenphosphat nahezu phasenrein ist.

1 Die Teilchengrößenanalyse des erhaltenen Lithiumeisenphosphats ist in Figur
2 gezeigt. Die Teilchengrößenmessung erfolgte mittels einer Lichtstreuungs-
methode unter Verwendung einer handelsüblichen Vorrichtung (Malvern In-
struments SBOD). Die durchschnittliche Teilchengröße ergibt sich mit
5 2,25 μm bei einer engen Teilchengrößenverteilung..

Beispiel 2

Herstellung von $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{PO}_4$

10 Aus 0,13 mol (13,57 g) Lithiumdihydrogenphosphat, gelöst in 100 ml demineralisiertem Wasser, und einer Lösung von 0,098 mol (27,25 g) Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat und 0,002 mol (0,34 g) Mangansulfat-Monohydrat in 100 ml demineralisiertem Wasser wird unter Rühren und einer Schutzgasatmosphäre
15 eine homogene Mischung hergestellt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine zuvor anaerobisierte, wässrige Lösung von 0,212 mol (8,94 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat, gelöst in 50 ml demineralisiertem Wasser, über einen Zeitraum von 4 Minuten zugetropft.

20 Die weiße Suspension wird unter Stickstoffatmosphäre filtriert und mit insgesamt 150 ml anaerobisiertem demineralisiertem Wasser sulfatfrei gewaschen.

Der weiße Filterkuchen wird unter Stickstoffatmosphäre bei 130 °C getrocknet.

25 Die so erhaltene Phosphatmischung wird zur Umwandlung in die Triphylinphase unter Stickstoff, dem als reduzierendes Agens 1 Vol-% Wasserstoff zugemischt wird, bei Raumtemperatur beginnend mit einer Aufheizrate von 3 K/min auf eine Endtemperatur von 675 °C erhitzt. Die
30 Endtemperatur wird für 12 h gehalten. Während der ganzen Temperung wird die Wasserstoff/Stickstoffzufuhr beibehalten.

35 Die Teilchengrößenanalyse des erhaltenen Lithiumeisen-manganphosphats ist in Figur 3 gezeigt. Bei sehr enger Teilchengrößenverteilung ergibt sich eine mittlere Teilchengröße von 2,63 μm .

1 Beispiel 3Herstellung von LiFePO₄ unter Zuhilfenahme von Additiven

5 Aus 0,065 mol (6.78 g) Lithiumdihydrogenphosphat, gelöst in 50 ml einer anaerobisierten 20 %igen wässrigen Polyethylenglycol-20000-Lösung und einer ebenso anaerobisierten Lösung aus 0,05 mol (13,90 g) Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat in 60 ml 20 %iger wässriger Polyethylenglycol-20000-Lösung wird unter Rühren eine homogene Mischung hergestellt. Zu dieser Mischung
10 wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine zuvor anaerobisierte, wässrige Lösung von 0,106 mol (4,47 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat, gelöst in 25 ml demineralisiertem Wasser, über einen Zeitraum von 3 Minuten zugetropft. Die entstehende stabile, weiße Suspension wird durch Zugabe von 500 ml anaerobisiertem Ethanol (99,6 %ig) gebrochen. Danach wird das Sediment
15 unter Stickstoffatmosphäre zentrifugiert (3000 upm) und der Bodenkörper mit insgesamt 200 ml anaerobisiertem demineralisiertem Wasser sulfatfrei gewaschen und danach unter Stickstoff bei 150 °C getrocknet.

20 Die so erhaltene Phosphatmischung wird zur Umwandlung in die Triphylinphase unter Stickstoff, dem als reduzierendes Agens 10 Vol-% Wasserstoff zugemischt sind, bei Raumtemperatur beginnend mit einer Aufheizrate von 3 K/min auf eine Endtemperatur von 675 °C erhitzt. Die Endtemperatur wird für 12 h gehalten. Während der ganzen Temperung wird die Wasserstoff/Stickstoffzufuhr beibehalten.
25

Die Teilchengrößenanalyse des erhaltenen Lithiumeisenphosphats ist in Figur 4 gezeigt. Bei sehr enger Teilchengrößenverteilung ergibt sich eine mittlere Teilchengröße von 2,19 µm.

30 Beispiel 4Herstellung von LiFePO₄ – kohlehaltig, durch Imprägnierung mit Lactose

35 Aus 0,13 mol (13,57 g) Lithiumdihydrogenphosphat und 0,1 mol (27,80 g) Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat wird unter Rühren in 200 ml demineralisiertem Wasser (wie in Beispiel 1) eine homogene Mischung hergestellt. Zu dieser Mischung wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine zuvor anaerobisierte,

1 wässrige Lösung von 0.212 mol (8.94 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat, gelöst
 in 50 ml demineralisiertem Wasser, über einen Zeitraum von 4 Minuten
 zugetropft. Man erhält unter strengem Sauerstoffausschluß eine weiße, leicht
 sedimentierende Suspension.

5

Die Suspension wird unter Stickstoffatmosphäre filtriert und mit insgesamt
100 ml anaerobisiertem demineralisiertem Wasser sulfatfrei gewaschen.

10 Aus dem weißen Filterkuchen wird unter Zusatz von 20 g einer 10 %igen
 Lactoselösung ein homogener, dickflüssiger Schlicker hergestellt. Nach dieser
 Imprägnierung wird die Mischung unter Stickstoff bei 150 °C getrocknet.

15 Diese homogene Phosphat-Lactose-Mischung wird zur Umwandlung in die
 Triphylinphase in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur beginnend mit
 einer Aufheizrate von 3 K/min auf eine Endtemperatur von 725 °C erhitzt. Die
 Endtemperatur wird für 12 h gehalten. Während der ganzen Temperung wird
 die Stickstoffzufuhr beibehalten.

20 Die Teilchengrößenanalyse des erhaltenen Lithiumeisenphosphats ist in Figur
 5 gezeigt. Hierbei ergibt sich bei sehr enger Teilchengrößenverteilung eine
 mittlere Teilchengröße von 2,70 μm .

25 Das erhaltene Lithiumeisenphosphat wurde als Kathodenmaterial in einem
 Lithiumakkumulator verwendet. Figur 6 zeigt die Abhängigkeit der spezifi-
 schen Kapazität bei wiederholtem Laden und Entladen der Batterie. Die galva-
 nostatische elektrochemische Messung erfolgte hierbei in einer mit Flüssige-
 lektrolyt (LP30 von der Firma Merck) gefüllten Glaszelle in 3-Elektroden-An-
 ordnung mit Gegen- und Referenzelektroden aus Lithiummetall. Die Strom-
 stärke betrug konstant $\pm 0,26$ mA, was einer flächenbezogenen Stromdichte
30 von $0,26 \text{ mA/cm}^2$ bzw. einer theoretischen Lade-/Entlade-Rate von Kapazi-
 tät (C)/20 h entspricht. Die Potentialgrenzen waren 2,9 V und 4,0 V gegen Li/
 Li⁺. Wie zu sehen ist, treten nach 40 Zyklen keinerlei Zyklenverluste auf, so
 daß die Reversibilität des erfindungsgemäßen Lithiumeisenphosphats vorzü-
 lich ist.

35

Schließlich zeigt Figur 7 die Lade-Entladekurve zum ersten Zyklus bei der für
Figur 6 beschriebenen Messung.

1 Beispiel 5Herstellung von LiFePO₄ – kohlehaltig durch Imprägnierung mit Lithiumcitrat

5 100ml einer Lösung von 0,05 mol (19,61 g) Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat, gelöst in demineralisiertem anaerobisiertem Wasser, werden unter Rühren binnen 1 min zu 100ml einer Lösung von 0,25 mol (33,04 g) Diammoniumhydrogenphosphat in anaerobisiertem Wasser geschüttet. Unter strengem Sauerstoffausschluß erhält man nach 5 min Rühren eine weiße, 10 schnell sedimentierende Suspension. Die Suspension wird unter Stickstoffatmosphäre filtriert, mit anaerobisiertem Wasser sulfatfrei gewaschen und bei 75° C getrocknet. Das getrocknete Fällungsprodukt besteht ausschließlich aus sphärischen Pulverpartikeln (Durchmesser < 5 µm) der Phase Ammoniumeisen(II)-phosphat-Monohydrat.

15 Zur weiteren Umsetzung zum Lithiumeisenphosphat werden 0,025 mol (4,67 g) des gefällten Ammoniumeisen(II)-phosphat-Monohydrats zu 5ml einer mit Citronensäure neutral gestellten Lösung von 0,00875 mol (2,47 g) Tri-Lithiumcitrat-Tetrahydraz in anaerobisiertem, demineralisiertem Wasser gegeben 20 und zu einer homogenen, dünnflüssigen Suspension verrührt. Unter Rühren wird die Suspension vorsichtig ohne Sieden erhitzt und der Wasseranteil verdampft, bis die Suspension Fäden zieht und beim Abkühlen zu einer karamellartig zähen Masse erstarrt. Diese Masse wird anschließend einer Trocknungs- und Temperbehandlung in Stickstoffatmosphäre unterzogen. 25 Diese Behandlung besteht aus einer sechsständigen Aufheizphase von Raumtemperatur auf 675° C, aus einer Haltephase von 12 h bei 675° C und aus einem sechsständigen Abkühlschritt. Der erhaltene poröse, harte Sinterkuchen wird im Achatmörser gebrochen und gemahlen, bis ein glattes, fließfähiges schwarzes Pulver erhalten wird. Das Temperprodukt besteht aus 30 LiFePO₄ (Triphylin) und geringfügigen Beimengungen (< 3 %) von Lithiumphosphat (Li₃PO₄) und Eisenphosphid (FeP). Dieses Produkt enthält ungefähr 10 Gew.-% amorphen Kohlenstoff.

Beispiel 6

35

Herstellung von LiFePO₄ – über Imprägnierung mit Lithiumacetat

1 0,025 mol (4,67 g) des gefällten Ammoniumeisen(II)-phosphat-Monohydrat aus Beispiel 5 werden zu 2 ml einer mit Citronensäure neutral gestellten Lösung von 0,0265 mol (2,68 g) Lithiumacetat-Dihydrat in anaerobisiertem, demineralisiertem Wasser gegeben und zu einer homogenen Suspension
5 verrührt. Unter Rühren wird die Suspension vorsichtig ohne Sieden erhitzt und der Wasseranteil verdampft, bis die Suspension beim Abkühlen zu einer krümeligen, hellgrünen Masse erstarrt. Diese Masse wird anschließend einer Trocknungs- und Temperbehandlung in Stickstoffatmosphäre unterzogen. Diese besteht aus einer sechsstündigen Aufheizphase von Raumtemperatur
10 auf 675° C, aus einer Haltephase von 12 h bei 675° C und aus einem sechsstündigen Abkühlschritt. Das erhaltene Granulat wird im Achatmörser gemahlen, bis ein hellgraues Pulver erhalten wird. Das Temperprodukt besteht aus LiFePO_4 (Triphylin) und Beimengungen von Lithiumphosphat (Li_3PO_4), Magnetit (Fe_3O_4) und Wüstit (FeO). Diese Produkt enthält keinen
15 Kohlenstoff.

20

25

30

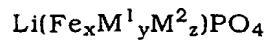
35

1

Patentansprüche

1. Binäre, ternäre und quaternäre Lithiumphosphate der allgemeinen Formel

5



in der M^1 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe,

10 M^2 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe,

$x=0,5$ bis 1,

$y=0$ bis 0,5,

$z = 0$ bis 0,5, mit der Maßgabe bedeuten, daß $x + y + z = 1$ ist, oder

$x = 0, y = 1, z = 0$ bedeuten,

15 erhältlich durch ein Verfahren, bei dem Vorläuferverbindungen der Elemente Li, Fe, M^1 und/oder M^2 aus wäßrigen Lösungen ausgefällt werden und dann das Fällungsprodukt unter einer Inertgasatmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200°C getrocknet und bei einer Temperatur im Bereich von 300°C bis 20 1000°C getempert wird.

2. Lithiumphosphate nach Anspruch 1, wobei die Phosphatmatrix weiterhin homogen verteilte Kohlenstoffpartikel enthält.

25 3. Lithiumphosphate nach Anspruch 1 und/oder 2, welche eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als etwa 6 μm , vorzugsweise weniger als etwa 3 μm , aufweisen.

30 4. Verfahren zur Herstellung der Lithiumphosphate nach den Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß Vorläuferverbindungen der Elemente Li, Fe, M^1 und/oder M^2 aus wässrigen Lösungen ausgefällt werden und dann das Fällungsprodukt unter einer Inertgasatmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200°C getrocknet und bei einer Temperatur im Bereich von 300°C bis 1000°C 35 getempert wird.

- 1 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung und/oder das Trocknen und Tempern in Gegenwart von Additiven, vorzugsweise organischen Verbindungen durchgeführt wird, die sich unter Trocknungs- oder Temperbedingungen zu Stoffen umwandeln, welche die 5 Verarbeitungs- und elektrischen Materialeigenschaften der Lithiumphosphate verbessern.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß solche Additive eingesetzt werden, welche nach dem Trocknen und Tempern zu homogenen verteilten Kohlenstoffpartikeln in der Phosphatmatrix führen.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Additive Polyalkylenglykole, Stärke oder Stärkederivate, Zucker oder Zuckederivate, Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Derivate eingesetzt werden.
- 20 8. Verwendung der Lithiumphosphate nach den Ansprüchen 1 bis 3 oder der nach dem Verfahren gemäß den Ansprüche 4 bis 7 erhaltenen Lithiumphosphate als Kathodenmaterial in Lithiumakkumulatoren, vorzugsweise sekundären Lithiumbatterien.

25

30

35

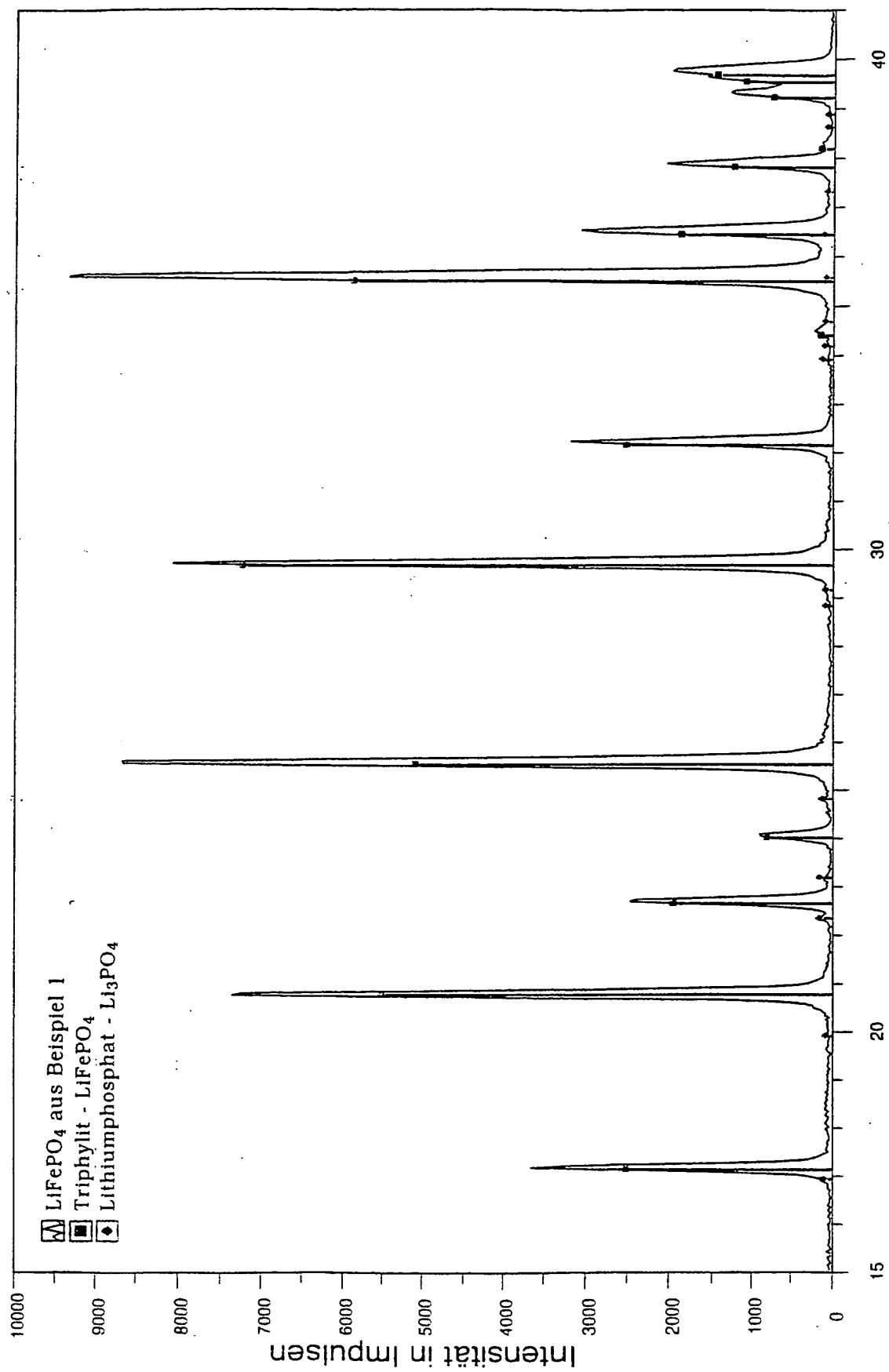
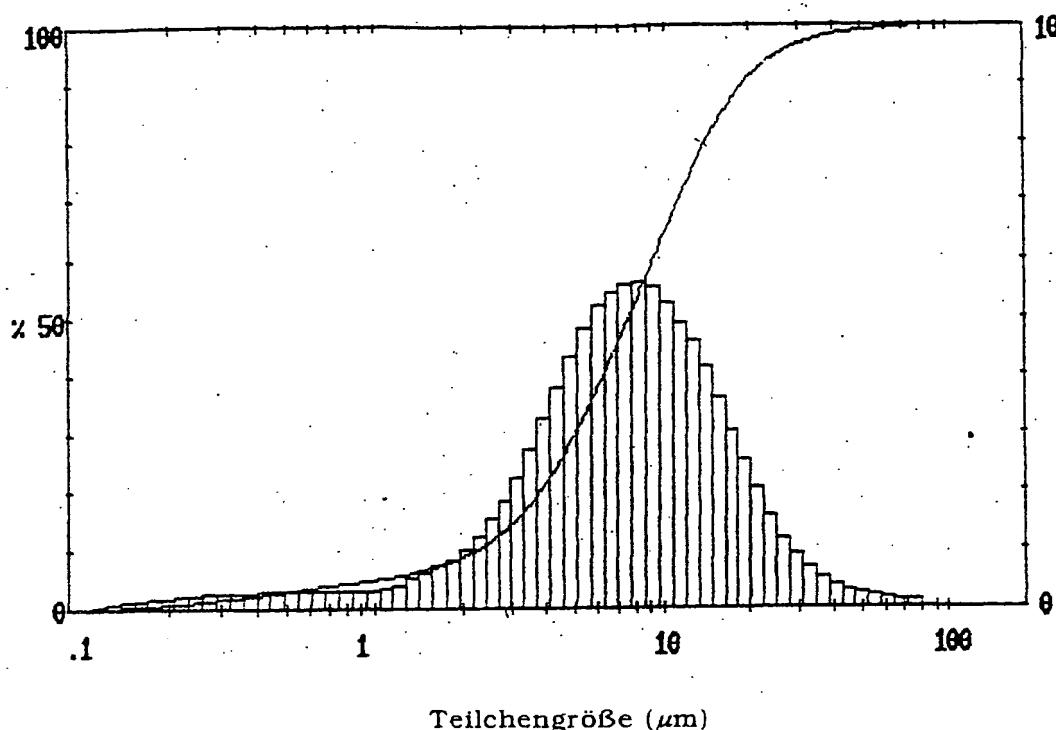
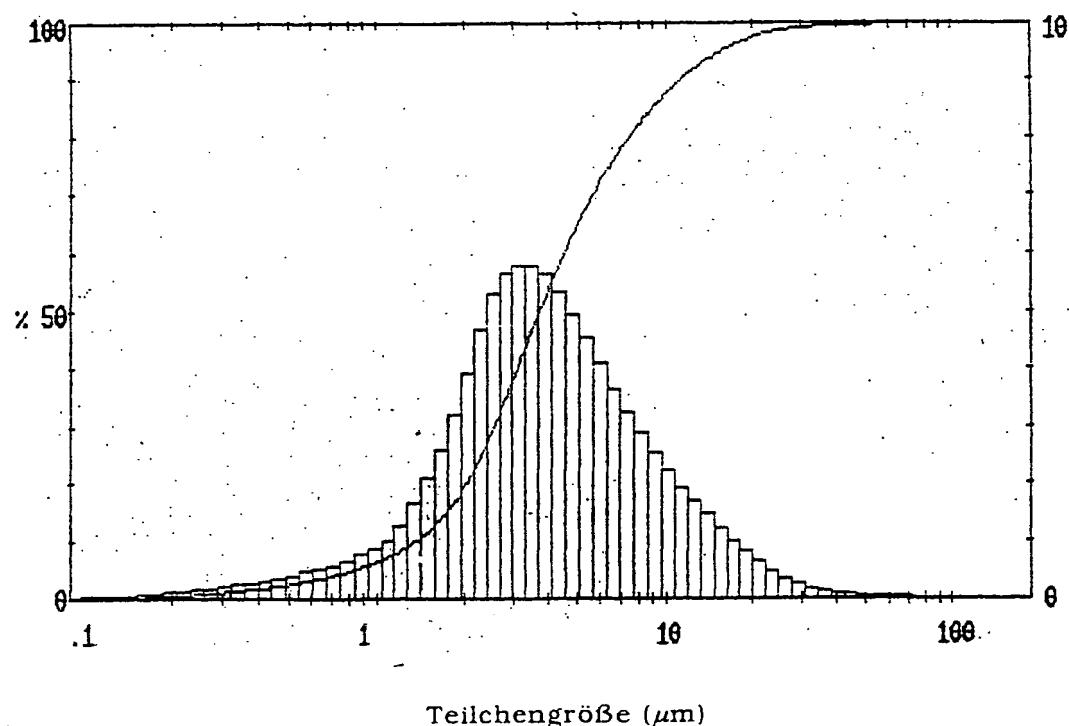
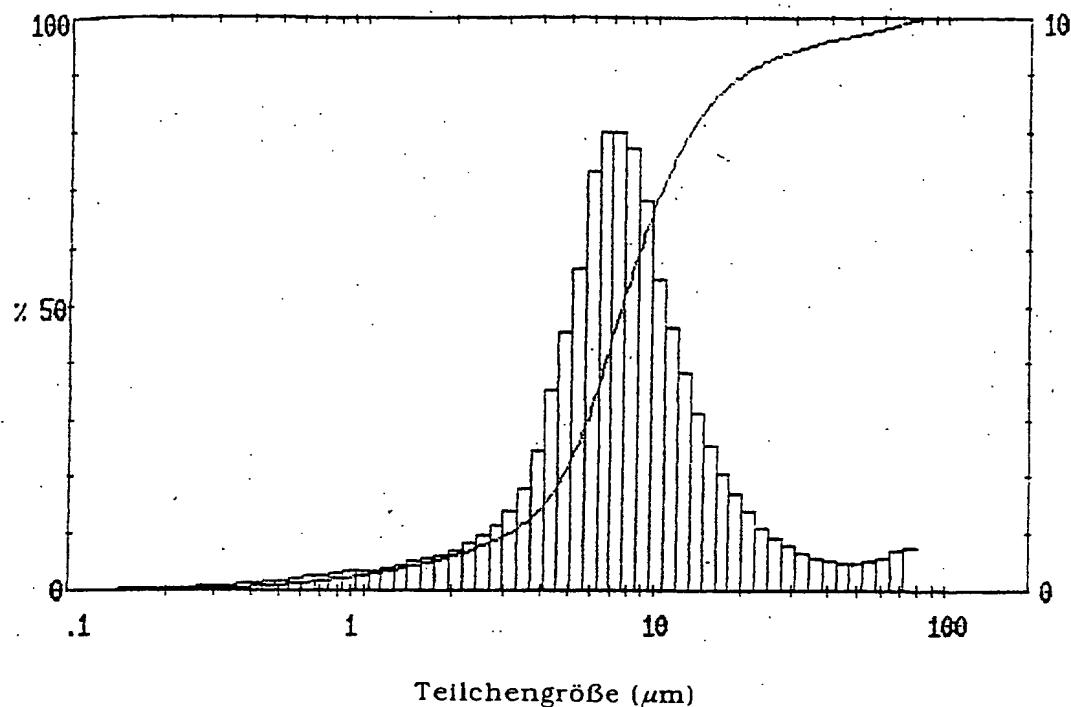
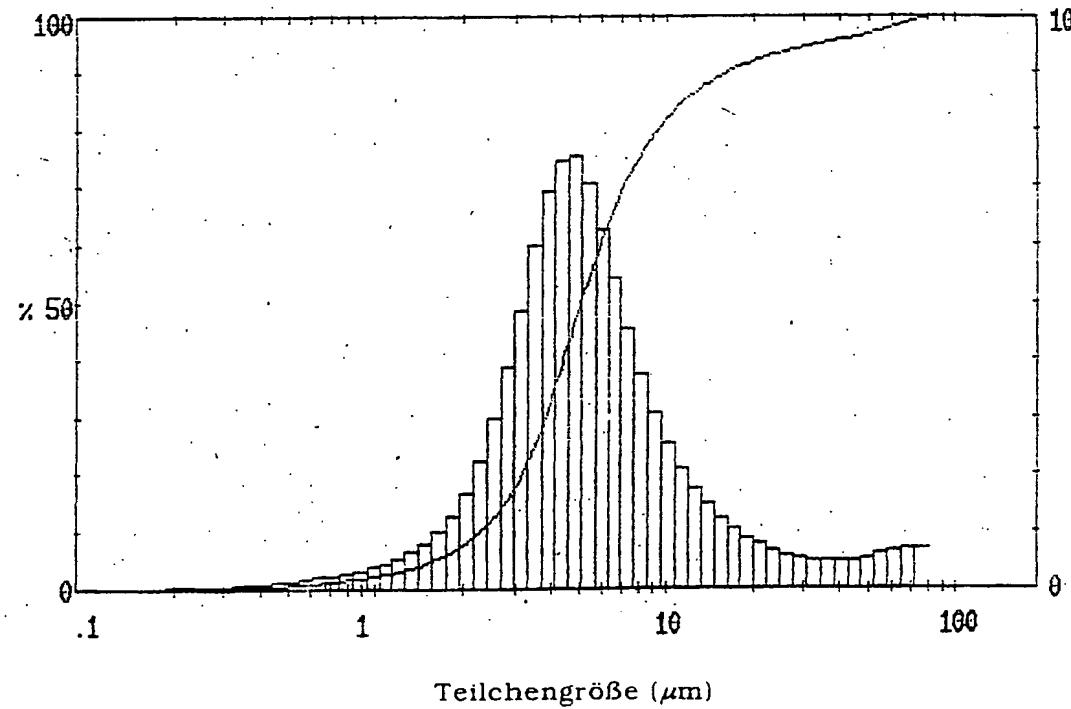


Fig 1

Beugungswinkel 2 theta

**Fig 2****Fig 3**

**Fig 4****Fig 5**

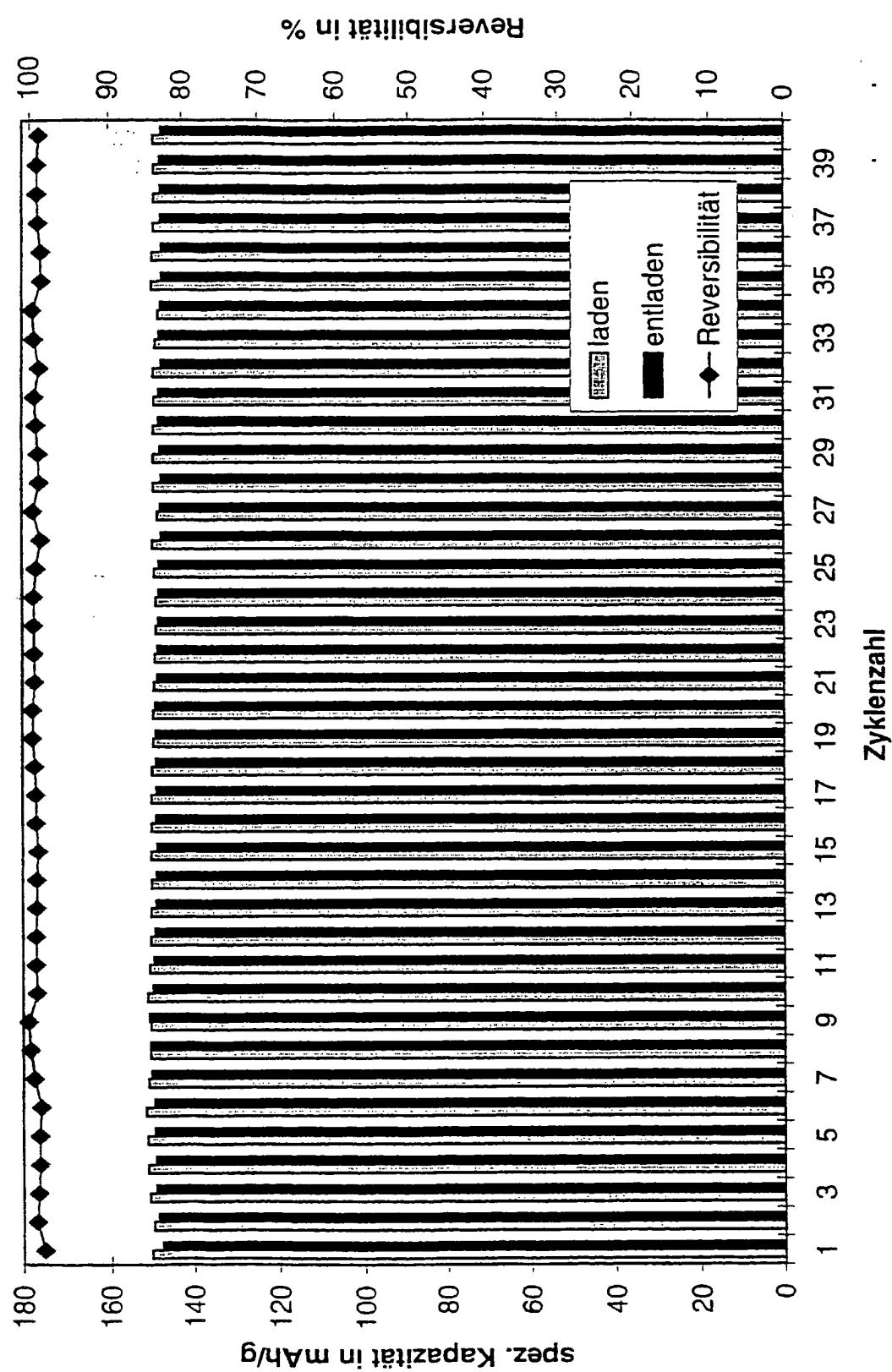
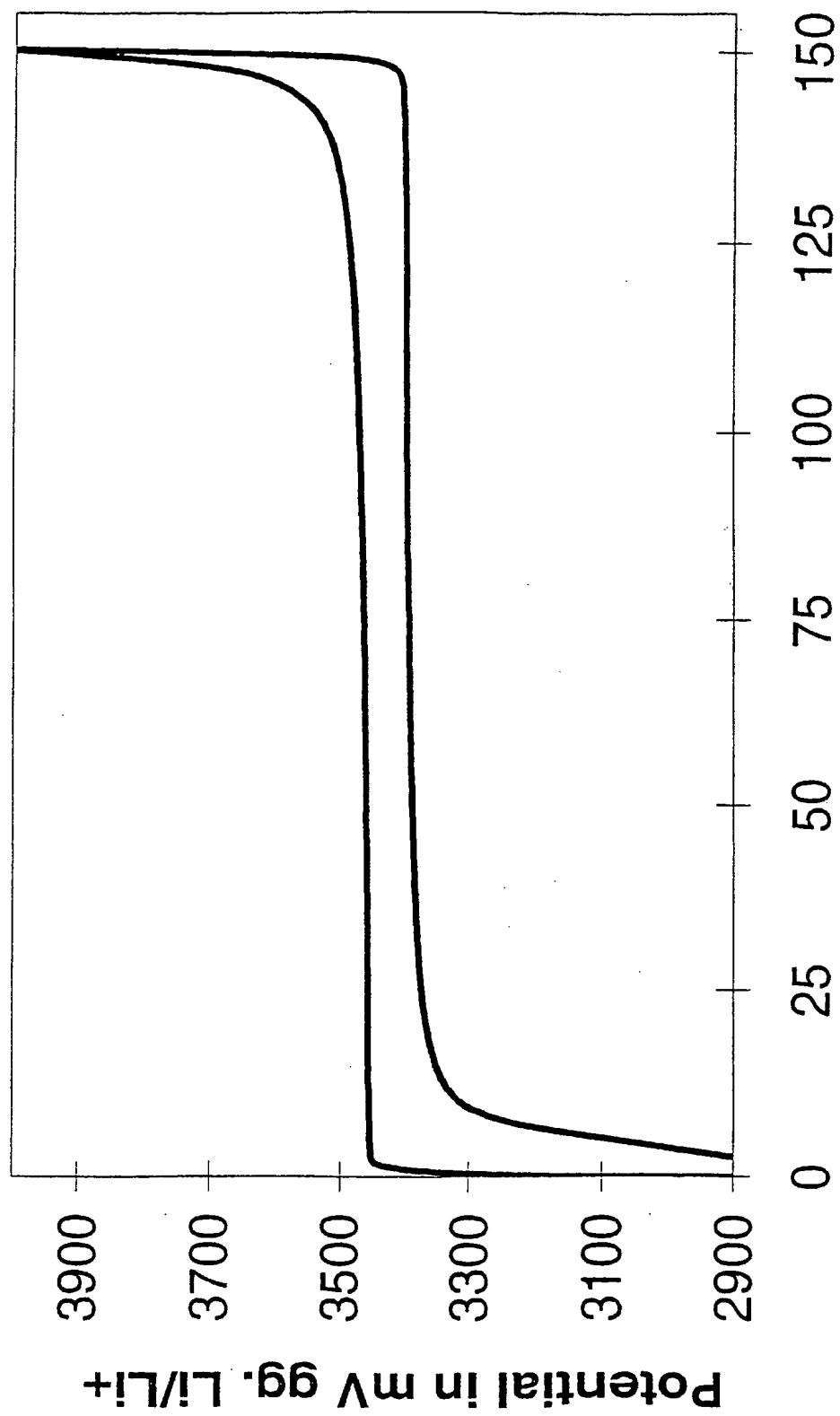


Fig 6



spezifische Kapazität in mAh/g

Fig 7

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/083555 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 25/45**,
II01M 4/58

(DE). **WOHLFAHRT-MEHRENS, Margret** [DE/DE];
Robert-Koch-Strasse 17, 89257 Illertissen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE02/01323**

(74) **Anwalt: MERKLE, Gebhard**; Ter Meer, Steinmeister & Partner GbR, Mauerkircherstrasse 45, 81679 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2002 (10.04.2002)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(88) **Veröffentlicht:**
--- mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:
101 17 904.9 10. April 2001 (10.04.2001) DE

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:** 30. Mai 2003

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** BINARY, TERNARY AND QUATERNARY LITHIUM PHOSPHATES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE OF THE SAME

(54) **Bezeichnung:** BINÄRE, TERNÄRE UND QUATERNÄRE LITHIUMPHOSPHATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to binary, ternary and quaternary lithium phosphates of general formula $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}^2_z)\text{PO}_4$ wherein M^1 represents at least one element of the group comprising Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr and La; M^2 represents at least one element of the group comprising Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr and La; x = between 0.5 and 1, y = between 0 and 0.5, and z = between 0 and 0.5, provided that $x + y + z = 1$, or $x = 0$, $y = 1$, and $z = 0$. Said lithium phosphates can be obtained according to a method whereby precursor compounds of elements Li, Fe, M^1 and/or M^2 are precipitated from aqueous solutions and the precipitation product is dried in an inert gas atmosphere or a reducing atmosphere at a temperature which is between room temperature and approximately 200 °C, and tempered at a temperature of between 300 °C and 1000 °C. The inventive lithium phosphates have a very high capacity when used as cathode material in lithium accumulators.

WO 02/083555 A3

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben werden binäre, ternäre und quaternäre Lithiumphosphate der allgemeinen Formel $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{M}_y\text{M}^2_z)\text{PO}_4$ in der M^1 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe, M^2 mindestens ein Element der Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La umfassenden Gruppe, $x=0,5$ bis 1, $y=0$ bis 0,5, $z=0$ bis 0,5, mit der Massgabe bedeuten, dass $x + y + z = 1$ ist, oder $x = 0$, $y = 1$, und $z = 0$ bedeuten, erhältlich durch ein Verfahren, bei dem Vorläuferverbindungen der Elemente Li, Fe, M^1 und /oder M^2 aus wässrigen Lösungen ausgefällt werden und dann das Fallungsprodukt unter einer Inertgasatmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 200 °C getrocknet und bei einer Temperatur im Bereich von 300 °C bis 1000 °C getempert wird. Die erfundungsgemäßen Lithiumphosphate zeigen eine sehr hohe Kapazität beim Einsatz als Kathodenmaterial in Lithiumakkumulatoren.



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 02/01323A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B25/45 H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01M C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 1 261 050 A (UMICORE S A NV ;CENTRE NAT RECH SCIENT (FR)) 27 November 2002 (2002-11-27) claims 1-11 page 2, line 47 -page 3, line 26 page 4, line 18 -page 5, line 12 ----	1-4,8
E	DATABASE WPI Section Ch, Week 200256 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 2002-522963 XP002228973 & JP 2002 117831 A (SONY CORP), 19 April 2002 (2002-04-19) abstract ---- -/-	1,4

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2003

Date of mailing of the international search report

--19/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 02/01323

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 40541 A (BOARDS OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 30 October 1997 (1997-10-30) cited in the application claims 1-5 example 1 ----	1,8
A	KADI A K ET AL: "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 144, no. 4, April 1997 (1997-04), pages 1188-1194, XP002169166 ISSN: 0013-4651 the whole document ----	1,8
A	ANDERSSON A S ET AL: "Lithium extraction/insertion in LiFePO ₄ : an X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 130, no. 1-2, May 2000 (2000-05), pages 41-52, XP004197786 ISSN: 0167-2738 the whole document -----	1,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

INFORMATION ON PATENT FAMILY MEMBERS

International Application No
PCT/US 02/01323

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1261050	A 27-11-2002	EP 1261050 A1 WO 02099913 A1		27-11-2002 12-12-2002
JP 2002117831	A 19-04-2002	NONE		
WO 9740541	A 30-10-1997	EP 0904607 A1 JP 2000509193 T WO 9740541 A1 US 6391493 B1 US 5910382 A		31-03-1999 18-07-2000 30-10-1997 21-05-2002 08-06-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatc : Aktenzeichen
PCT/DE U2/01323

A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B25/45 H01M4/58

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörnde Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 1 261 050 A (UMICORE S A NV ;CENTRE NAT RECH SCIENT (FR)) 27. November 2002 (2002-11-27) Ansprüche 1-11 Seite 2, Zeile 47 -Seite 3, Zeile 26 Seite 4, Zeile 18 -Seite 5, Zeile 12 ---	1-4,8
E	DATABASE WPI Section Ch, Week 200256 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 2002-522963 XP002228973 & JP 2002 117831 A (SONY CORP), 19. April 2002 (2002-04-19) Zusammenfassung ---	1,4 -/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist!
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31. Januar 2003

19/02/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat Aktenzeichen
PCT/UE U2/01323

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Detr. Anspruch Nr.
A	WO 97 40541 A (BOARDS OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5 Beispiel 1 ----	1,8
A	KADI A K ET AL: "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, Bd. 144, Nr. 4, April 1997 (1997-04), Seiten 1188-1194, XP002169166 ISSN: 0013-4651 das ganze Dokument ----	1,8
A	ANDERSSON A S ET AL: "Lithium extraction/insertion in LiFePO ₄ : an X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 130, Nr. 1-2, Mai 2000 (2000-05), Seiten 41-52, XP004197786 ISSN: 0167-2738 das ganze Dokument ----	1,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die selben Patentfamilie gehören

Internatik	Aktenzeichen
PCT/DE 02/01323	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1261050	A	27-11-2002	EP WO	1261050 A1 02099913 A1		27-11-2002 12-12-2002
JP 2002117831	A	19-04-2002		KEINE		
WO 9740541	A	30-10-1997	EP JP WO US US	0904607 A1 2000509193 T 9740541 A1 6391493 B1 5910382 A		31-03-1999 18-07-2000 30-10-1997 21-05-2002 08-06-1999